

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-108364

(P2006-108364A)

(43) 公開日 平成18年4月20日 (2006.4.20)

(51) Int. Cl.	F 1	テーマコード (参考)
<b>H 0 1 L 21/66 (2006.01)</b>	H 0 1 L 21/66 D	4 M 1 O 6
	H 0 1 L 21/66 N	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2004-292577 (P2004-292577)	(71) 出願人	000003078
(22) 出願日	平成16年10月5日 (2004.10.5)		株式会社東芝
			東京都港区芝浦一丁目1番1号
		(74) 代理人	100075812
			弁理士 吉武 賢次
		(74) 代理人	100088889
			弁理士 橋谷 英俊
		(74) 代理人	100082991
			弁理士 佐藤 泰和
		(74) 代理人	100096921
			弁理士 吉元 弘
		(74) 代理人	100103263
			弁理士 川崎 康

最終頁に続く

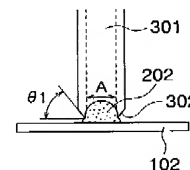
(54) 【発明の名称】 液滴保持具及び不純物回収方法

(57) 【要約】

【課題】 基板表面上における液滴保持性が高く、不純物の回収が可能な試料の範囲を拡げることが可能な液滴保持具及び不純物回収方法を提供する。

【解決手段】 管状の形状を有し、少なくとも一端に開口面積が  $40\text{ mm}^2$  以下である開口部を有し、かつこの一端の端面にテーパ302が設けられており、耐酸性かつ撥水性を有するフッ素系樹脂から成ることを特徴とする。

【選択図】 図5

301:液滴保持具  
302:テーパ

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

管状の形状を有し、少なくとも一端に開口面積が  $40\text{ mm}^2$  以下である開口部を有し、かつ前記一端の端面にテーパが設けられており、耐酸性かつ撥水性を有するフッ素系樹脂から成ることを特徴とする液滴保持具。

## 【請求項 2】

前記開口部には、端面から長手方向に沿って第 1 の管部と第 2 の管部とが設けられており、

前記第 1 の管部は、開口面積が  $10\text{ mm}^2$  以上から  $80\text{ mm}^2$  以下の範囲にあり、

前記第 2 の管部は、前記第 1 の管部より開口面積が小さく、かつ  $40\text{ mm}^2$  以下であることを特徴とする請求項 1 記載の液滴保持具。 10

## 【請求項 3】

半導体基板を、酸蒸気に所定時間暴露する工程と、

滴下された液滴を前記半導体基板の表面に接触した状態で、請求項 1 又は 2 記載の液滴保持具を用いて、前記半導体基板の表面上を走査する工程と、

を備えることを特徴とする不純物回収方法。

## 【請求項 4】

前記酸蒸気には、弗酸、硝酸、塩酸、過酸化水素水、硫酸、リン酸、オゾンからなる群から選択された少なくとも一つが含まれることを特徴とする請求項 3 記載の不純物回収方法。 20

## 【請求項 5】

前記液滴には、弗酸、硝酸、塩酸、過酸化水素水、硫酸、リン酸、オゾン水からなる群から選択された少なくとも一つが含まれることを特徴とする請求項 3 又は 4 記載の不純物回収方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、液滴保持具及びこの液滴保持具を用いた不純物回収方法に係わり、特に半導体基板表面あるいは薄膜中に存在する不純物の分析を行うために好適なものに関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

V P D (Vapor Phase Decomposition) や W S A (Wafer Surface Analysis) は、後述する非特許文献 1 に記載されているように、半導体基板の表面や薄膜中の微量不純物を化学的に分析する手法として広く知られている。

## 【0003】

これらの手法は、半導体基板をフッ酸蒸気に暴露して薄膜や自然酸化膜を溶解すると共に、基板表面を疎水性化することで、少量 ( $100 \sim 200\text{ }\mu\text{ l}$ ) の酸溶液での基板表面あるいは薄膜中の不純物の回収を可能としている。

## 【0004】

具体的には、フッ酸蒸気に暴露した基板上に回収液滴を滴下し、筒状の専用保持具で回収液滴を移動させることで、不純物の回収を行っている。 40

## 【0005】

しかしながら、例えばイオン注入した基板表面のように、その後にフッ酸蒸気に暴露して疎水化した場合であっても、回収液滴と基板表面との接触角が  $90$  度以下である基板については、回収液滴を保持することができなかった。このため、従来は不純物の回収が可能な試料の範囲が狭く限定されるという問題があった。

【非特許文献 1】 新版シリコンウェーハ表面のクリーン化技術、第 3 節ウェーハ表面の金属汚染の分析評価技術、2000 年 5 月出版、リアライズ発行、監修 服部毅

【特許文献 1】 特開平 6-224275 号公報

【特許文献 2】 特開平 6-249769 号公報 50

【特許文献3】特開平9-72836号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は上記事情に鑑み、基板表面上における液滴保持性を高めることで、不純物の回収が可能な試料の範囲を拡げることが可能な液滴保持具及び不純物回収方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の一態様による液滴保持具は、  
管状の形状を有し、少なくとも一端に開口面積が $40\text{mm}^2$ 以下である開口部を有し、かつ前記一端の端面にテーパが設けられており、耐酸性かつ撥水性を有するフッ素系樹脂から成ることを特徴とする。

【0008】

本発明の一態様による不純物回収方法は、  
半導体基板を、酸蒸気に所定時間暴露する工程と、  
滴下された液滴を前記半導体基板の表面に接触した状態で、請求項1又は2記載の液滴保持具を用いて、前記半導体基板の表面上を走査する工程と、  
を備えることを特徴とする。

【発明の効果】

【0009】

本発明の液滴保持具及び不純物回収方法によれば、基板表面上における液滴保持性が向上し、不純物の回収が可能な試料の範囲が拡大される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

以下、本発明の実施の形態について図面を参照して説明する。

【0011】

(1) 実施の形態1

図1に示されたように、容器101内に収納された半導体基板102の表面を、導入口101aから排出口101bへ向けて矢印で示されたように容器101内に導入されたフッ酸蒸気103に暴露して、半導体基板101の表面に存在する自然酸化膜104を溶解すると共に、半導体基板102の表面を疎水性化する。

【0012】

これにより、図2に示されたように、半導体基板102の表面上に存在した自然酸化膜104が溶解した状態(膜104a)になる。

【0013】

この後、半導体基板102の表面上に、少量( $100\sim 200\mu\text{l}$ )の酸溶液として、例えば $2\text{wt}\%\text{HF}/2\text{wt}\%\text{H}_2\text{O}_2$ を滴下し、液滴保持具を用いて回収液滴を移動させることで、不純物の回収を行う。

【0014】

ここで、比較例として図3、図4に示されたような筒状の液滴保持具201では、下部の端面が長手方向に対して垂直に形成されている。

【0015】

図3に示されたように、半導体基板102の表面と回収液滴との接触角 $\theta$ が $90$ 度以上である場合には、液滴保持具201によって回収液滴202を保持しつつ基板表面上を走査することができる。

【0016】

しかし、イオン注入した基板表面のように、その後、フッ酸蒸気に暴露して疎水性化した後であっても、図4に示されたように、半導体基板102の表面と回収液滴202との接触角 $\theta$ が $90$ 度未満である場合には、回収液滴202を保持することができない。この

10

20

30

40

50

ため、比較例による液滴保持具 201 を用いた場合には、不純物の回収が可能な試料の範囲が狭く限定されることとなる。

【0017】

これに対し、図 5 に示された本実施の形態による液滴保持具 301 は、次のような構成を備えている。

1) 耐酸性及び撥水性に優れた材質であるフッ素系樹脂 (PTFE) を用いて作製されている。

2) 筒状であって、少なくとも一箇所、面積  $A$  が  $40\text{ mm}^2$  以下である開口部を有する。

3) 開口部の下部の端面に、長手方向に対して垂直な端面からの角度  $\theta_1$  が 0 度を超えて 90 度未満のテーパ 302 が設けられている。 10

【0018】

これにより、図 6、図 7 において矢印で示されたように、液滴保持具 301 で回収液滴 202 を保持した状態で、溶解された自然酸化膜 104a が存在する半導体基板 102 の表面を走査する。

【0019】

これにより、半導体基板 102 中、あるいは溶解された自然酸化膜 104a 中に存在する不純物が回収液滴 302 中に溶解される。

【0020】

この回収液滴 302 に含まれている不純物を、図示されていない分析装置を用いて分析することにより、基板表面上あるいは自然酸化膜中に存在する微量な不純物を分析することができる。 20

【0021】

分析装置として、例えば原子吸光分析装置、誘導結合プラズマ質量分析装置、誘導結合プラズマ発光分析装置、イオンクロマト分析装置、蛍光 X 線分析装置もしくは全反射蛍光 X 線分析装置等、回収液滴中の不純物を分析し得るものであれば、いかなるものを用いてもよい。

【0022】

図 8 に、液滴保持具における液滴保持率の開口面積に対する依存性を示す。

【0023】

より詳細には、開口面積が異なる複数の液滴保持具 301 毎に、上述したイオン注入（以下、プロセス A という）を行っていない未処理の半導体基板 (bare Si) に自然酸化膜を溶解させる処理を行ったものと、プロセス A の処理を行った後に、自然酸化膜を溶解させる処理を行ったものに対して、上記不純物回収走査作業を行った時の液滴保持率を示す。 30

【0024】

尚、ここで液滴保持率は、（回収液滴を保持しながら走査することができた距離）／（ウェーハ全面走査距離）× 100 とする。即ち、基板表面の全面を走査することができた場合には、100%となる。

【0025】

図 8 より明らかなように、未処理の半導体基板に対しては、液滴保持具における開口面積への液滴保持率の依存性は低い。 40

【0026】

未処理基板の場合には、フッ酸蒸気等に暴露して自然酸化膜が溶解されると、基板表面が疎水性状態になる。このため、撥水性の PTFE 素材で作製された液滴保持具を用いることで、比較的容易に回収液滴を保持することが可能である。

【0027】

しかし、プロセス A の処理を行った半導体基板では、その後、フッ酸蒸気に暴露した後であっても、回収液滴と走査基板との接触角が 40 度程度であり、回収液滴と基板との間の力が比較的大きく回収液滴が液滴保持具の下に落ちやすい。このため、開口面積が 40 50

$\text{mm}^2$  以下でないと回収液滴を保持することが困難である。

【0028】

よって、プロセスAの処理を行っていない半導体基板よりも、開口面積を小さくして回収液滴を上部に引く力をより高めることが必要となる。

【0029】

そこで、本実施の形態1では、液滴保持具301の開口率を $40\text{mm}^2$ 以下とすることで、キャピラリー効果により回収液滴を上方向へ引く力を増して保持力を向上させることにより、液滴保持性を向上させている。

【0030】

図9に、液滴保持具における液滴保持率の治具形状依存性を示す。より具体的には、プロセスAで処理した後、自然酸化膜を溶解する処理を行った半導体基板に対して、下部の端面にテーパを設けた本実施の形態1による液滴保持具301を用いた場合と、テーパが形成されていない比較例による液滴保持具201を用いた場合におけるそれぞれの液滴保持率を測定した結果を示す。 10

【0031】

図9より、テーパを設けた本実施の形態1による液滴保持具301の方が、より液滴保持率が向上することがわかる。

【0032】

比較例による液滴保持具201では、図10に示されたように、液滴保持具201の下部端面が長手方向に対して垂直であるため、半導体基板102と液滴保持具201の下部端面との隙間から回収液滴202が洩れて引いた状態となり、保持率が低下する。 20

【0033】

一方、本実施の形態1による液滴保持具301では、下部端面にテーパ302が形成されているため、半導体基板102と液滴保持具301の下部端面との隙間から回収液滴202が洩れにくく、保持率が向上する。

【0034】

このように、本実施の形態1の液滴保持具及びこれを用いた不純物回収方法によれば、液滴保持性が高いため、不純物の回収が可能な試料の範囲を拡げることが可能である。

【0035】

(2) 実施の形態2 30

本発明の実施の形態2による液滴保持具及びこれを用いた不純物回収方法について説明する。

【0036】

上記実施の形態1による液滴保持具301では、下部端面において外側に向かって傾斜したテーパ302が設けられている。

【0037】

これに対し、本実施の形態2による液滴保持具401は、図12に示されるように、下部端面において内側に向かって傾斜したテーパ402が設けられている。

【0038】

このような本実施の形態2によっても、液滴保持性を向上させることができる。 40

【0039】

(3) 実施の形態3

図13に、本発明の実施の形態3による液滴保持具の構成を示す。

【0040】

本実施の形態3による液滴保持具701は、2段階開口の構造をとり、上部にキャピラリー効果を狙った細管部701（開口面積 $7\text{mm}^2$ ）と、下部に回収液滴202と半導体基板102との接触面積（開口面積A2）を大きくして走査時間を短縮するため、細管部701より開口面積が大きい太管部702とを有する。

【0041】

図14に、液滴保持率の最大開口面積A2への依存性を示す。 50

## 【0042】

この図8より、最大開口面積A2が $80\text{ mm}^2$ を超えると、回収液滴202の液滴量（ $100\sim 200\text{ }\mu\text{l}$ ）に対して開口面積が大きくなりすぎて、回収液滴202を保持することができないことが分かる。

## 【0043】

そこで、本実施の形態3による太管部702における最大開口面積A2は、 $80\text{ mm}^2$ 以下に設定されている。

## 【0044】

その一方で、開口面積A2が $10\text{ mm}^2$ 未満になると、基板表面を走査する時間が長くなり作業効率が低下する。そこで、開口面積A2の面積は、 $10\text{ mm}^2$ 以上で $80\text{ mm}^2$ 以下に設定されている。 10

## 【0045】

上述した実施の形態はいずれも一例であって、本発明を限定するものではなく、本発明の技術的範囲内において様々に変形することが可能である。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0046】

【図1】半導体基板上の自然酸化膜を溶解する処理を示した縦断面図。

【図2】溶解された自然酸化膜を示した縦断面図。

【図3】比較例による液滴保持具を用いて、回収液滴が基板に接触する角度が $90$ 度以上であるときの液滴保持状態を示す縦断面図。 20

【図4】比較例による液滴保持具を用いて、回収液滴が基板に接触する角度が $90$ 度未満であるときの液滴保持状態を示す縦断面図。

【図5】本発明の実施の形態1による液滴保持具の構成を示した縦断面図。

【図6】同液滴保持具を用いて回収液滴を保持し、半導体基板の表面を走査する様子を示した斜視図。

【図7】同液滴保持具を用いて回収液滴を保持し、半導体基板の表面を走査する様子を示した斜視図。

【図8】液滴保持具における液滴保持率の開口面積依存性を示すグラフ。

【図9】液滴保持具における液滴保持率の保持具の形状依存性を示すグラフ。

【図10】比較例による液滴保持具を用いて回収液滴を保持した状態を示す縦断面図。 30

【図11】上記実施の形態1による液滴保持具を用いて回収液滴を保持した状態を示す縦断面図。

【図12】本発明の実施の形態2による液滴保持具の構成を示した縦断面図。

【図13】本発明の実施の形態3による液滴保持具の構成を示した縦断面図。

【図14】液滴保持具における液滴保持率の最大開口面積依存性を示すグラフ。

## 【符号の説明】

## 【0047】

101 密閉容器

102 半導体基板

103 フッ酸蒸気

104 自然酸化膜

104a 溶解された自然酸化膜

202 回収液滴

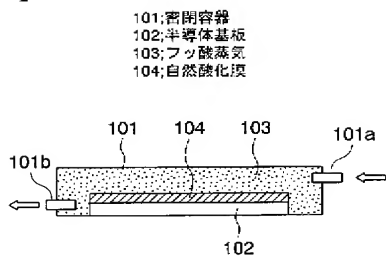
301、401、701 液滴保持具

302、402 テーパ

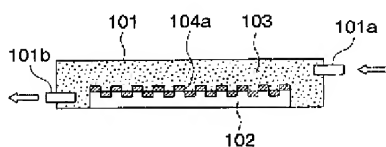
702 細管部

703 太管部

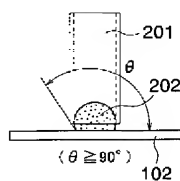
【図 1】



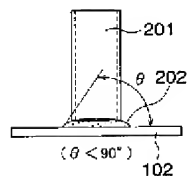
【図 2】



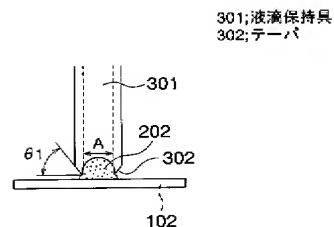
【図 3】



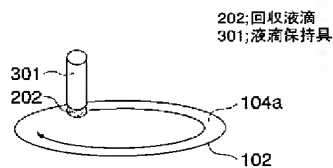
【図 4】



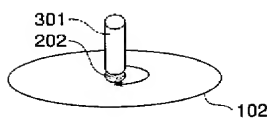
【図 5】



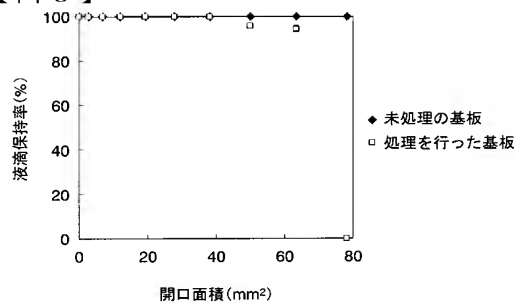
【図 6】



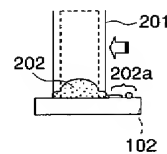
【図 7】



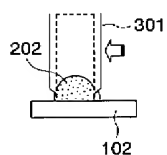
【図 8】



【図 10】



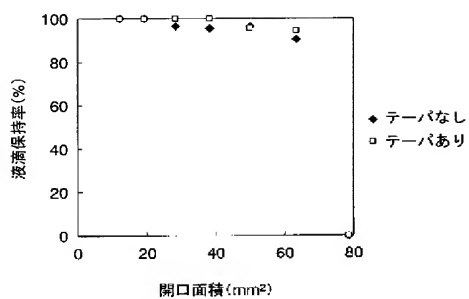
【図 11】



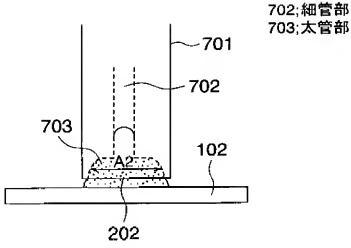
【図 12】



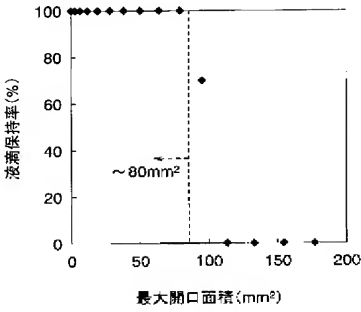
【図 9】



【図 1 3】



【図 1 4】





---

フロントページの続き

(72)発明者 伊 藤 彰 子

神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株式会社東芝横浜事業所内

Fターム(参考) 4M106 AA01 AA13 BA12 CB01 DH04 DH55 DJ32

**DERWENT-ACC-NO:** 2006-289604

**DERWENT-WEEK:** 200630

*COPYRIGHT 2009 DERWENT INFORMATION LTD*

**TITLE:** Droplet holder for recovering impurity in surface of semiconductor substrate, is coated with fluorine resin having acid resistant and water repellent properties and is formed with taper portion in end face

**INVENTOR:** ITO A

**PATENT-ASSIGNEE:** TOSHIBA KK[TOKE]

**PRIORITY-DATA:** 2004JP-292577 (October 5, 2004)

**PATENT-FAMILY:**

<b>PUB-NO</b>	<b>PUB-DATE</b>	<b>LANGUAGE</b>
JP 2006108364 A	April 20, 2006	JA

**APPLICATION-DATA:**

<b>PUB-NO</b>	<b>APPL-DESCRIPTOR</b>	<b>APPL-NO</b>	<b>APPL-DATE</b>
JP2006108364A	N/A	2004JP-292577	October 5, 2004

**INT-CL-CURRENT:**

<b>TYPE</b>	<b>IPC DATE</b>
CIPP	H01L21/66 20060101

**ABSTRACTED-PUB-NO:** JP 2006108364 A

**BASIC-ABSTRACT:**

NOVELTY - The holder (301) coated with fluorine resin having acid resistant and water repellent properties, is formed in a tubular shape and is formed with an opening of area below 40 mm<sup>2</sup>. A taper portion (302) is formed in the end face.

DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is also included for impurity recovery method.

USE - For recovering impurity in thin film, semiconductor substrate.

ADVANTAGE - Improves retaining ability of the droplet in the surface of the substrate and thereby recovery of the impurity is enhanced.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows the longitudinal sectional view of the droplet holder. (Drawing includes non-English language text).

semiconductor substrate (102)

droplet (202)

droplet holder (301)

taper portion (302)

**EQUIVALENT-ABSTRACTS:**

INORGANIC CHEMISTRY

The droplet contains hydrofluoric acid, nitric acid, hydrochloric acid,

hydrogen peroxide solution, sulfuric acid, phosphoric acid and ozone water.

**CHOSEN-DRAWING:** Dwg.5/14

**TITLE-TERMS:** DROP HOLD RECOVER IMPURE  
SURFACE SEMICONDUCTOR  
SUBSTRATE COATING FLUORINE RESIN  
ACID RESISTANCE WATER REPEL  
PROPERTIES FORMING TAPER PORTION  
END FACE

**DERWENT-CLASS:** L03 U11

**CPI-CODES:** L04-C18B; L04-D10;

**EPI-CODES:** U11-C09X; U11-F01B;

**SECONDARY-ACC-NO:**

**CPI Secondary Accession Numbers:** 2006-094909

**Non-CPI Secondary Accession Numbers:** 2006-246820